

## ОПТИЧЕСКИЕ АНТЕННЫ-ЗОНДЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНООБОЛОЧЕК

А.А. Караев, А.И. Денисюк

Исследуется возможность применения комплексных металлических наноструктур на основе сферических нанооболочек в качестве ближнепольных оптических зондов. Благодаря явлению плазмонного резонанса данные структуры способны эффективно концентрировать энергию падающего оптического излучения в субволновую область. Представлены результаты численного моделирования электродинамики оптических антенн методом конечных разностей во временной области. Также экспериментально исследуются методы создания подобных наноструктур.

**Ключевые слова:** ближнепольная оптическая микроскопия, оптические антенны, металлические наночастицы.

### Введение

Ближнепольные оптические зонды на основе металлических наноструктур являются новыми элементами нанооптики [1]. Оптические свойства подобных зондов (также известных как оптические антенны) определяются явлением плазмонного резонанса, характерного для металлических наноструктур на оптических частотах. В частности, оптические антенны способны создавать усиленное электромагнитное поле в субволновой области при облучении структуры падающим светом. Основным направлением применения оптических антенн может стать исследование биологических объектов, в частности, одиночных биомолекул (ДНК, белки и др.), используя такие методы, как локально усиленная рамановская и флуоресцентная спектроскопия (TERS/TEFS, Tip-enhanced Raman/fluorescence spectroscopy).

Оптические антенны-зонды могут быть созданы на основе сферических металлических наночастиц. Причем могут использоваться как одиночные сферические частицы [2], так и комплексные структуры, состоящие из нескольких частиц [3]. Однако частота плазмонного резонанса сферической металлической наночастицы слабо зависит от ее диаметра, поэтому практически отсутствует возможность сдвига резонансной частоты в требуемую область спектра. Эта возможность реализуется при использовании таких частиц, как сферические металлические нанооболочки (диэлектрическая сфера, покрытая слоем металла). В случае металлических нанооболочек можно не только изменять их резонансную частоту (которая сильно зависит от диаметра диэлектрической сферы и толщины слоя металла), но и создавать более сильные электромагнитные поля вблизи поверхности частицы [4].

В настоящей работе исследуется возможность применения комплексных структур на основе сферических металлических нанооболочек в качестве оптических антенн. В работе проведено численное моделирование электродинамики таких оптических антенн, подтверждающее возможность эффективной локализации энергии падающего излучения на заданной длине волны. Также рассматриваются методы создания этих новых структур.

### Численное моделирование

Численное моделирование электродинамики наночастиц выполнено с помощью метода конечных разностей во временной области в программе EM Explorer. В частности, рассчитывались сечения поглощения частиц (по положению максимума на спектре определялась длина волны плазмонного резонанса) и интенсивность электромагнитного поля вблизи частицы при падении на нее плоской электромагнитной волны (рис. 1).

Рассмотрим структуру, состоящую из сферической металлической нанооболочки и малой металлической наночастицы на поверхности нанооболочки. В начале рассмотрим золотую нанооболочку со сферической кварцевой сердцевинной диаметром 40 нм. Численное моделирование показало, что при увеличении внешнего диаметра оболочки с 52 нм до 64 нм длина волны плазмонного резонанса частицы уменьшается с 630 нм до 530 нм (рис. 1, а).

Теперь рассмотрим те же нанооболочки, но с добавлением малой золотой наночастицы (диаметром 12 нм) на поверхность нанооболочки. Как показали результаты моделирования, длина волны плазмонного резонанса всей структуры при добавлении малой золотой наночастицы практически не изменилась (рис. 1, а). Однако существенно изменилась картина ближнего поля при облучении структуры на резонансной длине волны линейно-поляризованным светом: в случае нанооболочек с малой золотой наночастицей электромагнитное поле локализуется и усиливается вблизи наночастицы, интенсивность электрического поля в этом месте возрастает на порядок (рис. 1, б).

Таким образом, оказывается, что комплексная структура на основе металлической нанооболочки и малой металлической наночастицы ведет себя как оптическая антенна, т.е. обеспечивает эффективную концентрацию энергии падающего оптического излучения определенной длины волны в субволновую область. Причем, изменяя толщину нанооболочки, можно сдвигать резонансную длину волны в требуемую область спектра.

С учетом экспериментальных возможностей создания таких оптических антенн рассмотрим несколько другую структуру, состоящую из золотой нанооболочки с сердцевинной из полистирола (диаметр сердцевинной/оболочки 140/160 нм) и малой наночастицы платины диаметром 40 нм. Численное модели-

рование электродинамики показало, что данная структура обладает плазмонным резонансом на длине волны 630 нм, при этом энергия падающего излучения также локализуется и усиливается вблизи малой наночастицы (рис. 2).

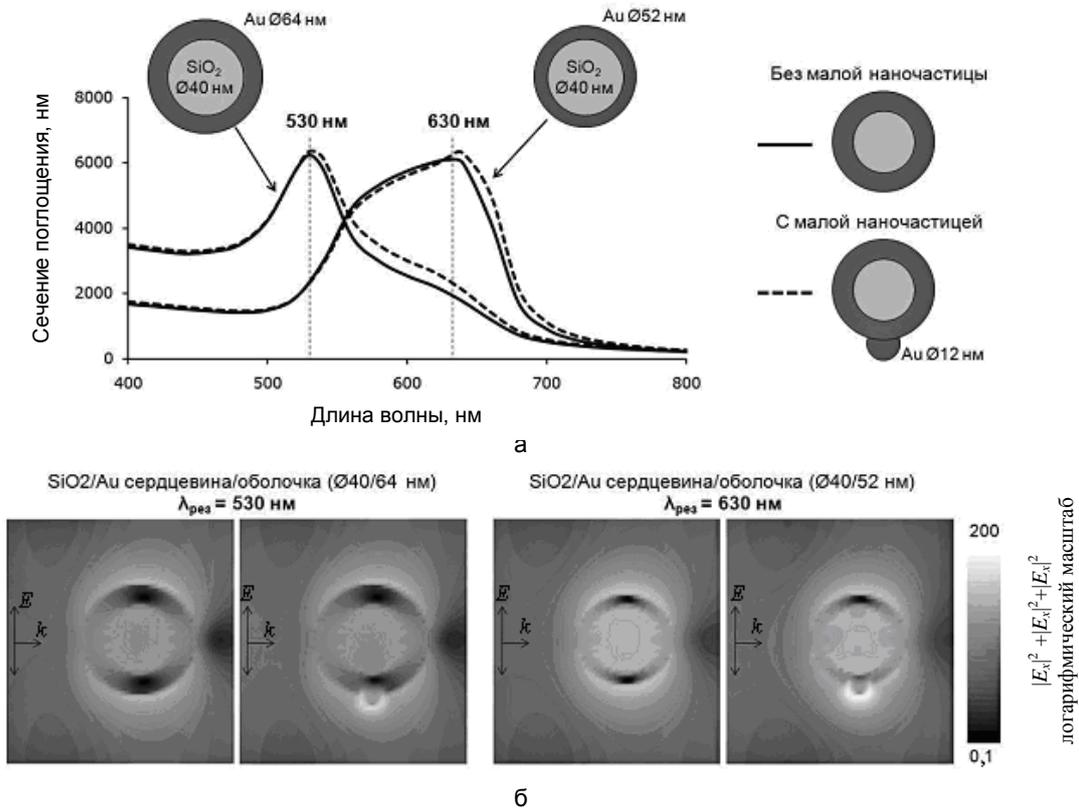


Рис. 1. Результаты численного моделирования сечения поглощения комплексных структур на основе золотых наноболочек с кварцевой сердцевиной (а) и распределения интенсивности электрического поля при падении на эти же структуры линейно-поляризованной световой волны (б)

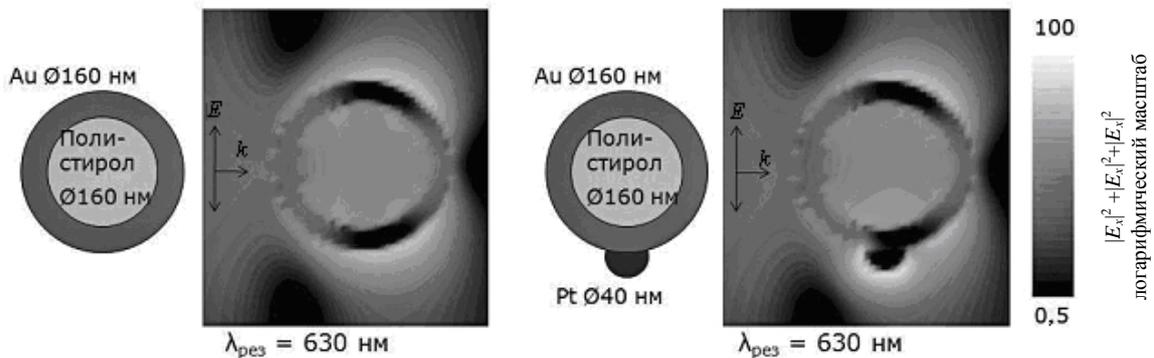


Рис. 2. Распределения интенсивности электрического поля при падении структуры линейно-поляризованной световой волны

### Экспериментальная установка и методика

Экспериментальные образцы оптических антенн на основе металлических наноболочек были созданы с помощью электронного микроскопа Neon 40 EsB (фирмы Carl Zeiss). Данный микроскоп оборудован микроманипулятором для прецизионного перемещения нанообъектов и системой напуска газов для локального осаждения материала под электронным пучком [5].

Рассмотрим возможность экспериментального создания структуры, представленной на рис. 2. Основной образцов оптических антенн были сферические частицы полистирола диаметром 120 нм, диспергированные на кремниевой подложке. При создании антенны частицы фиксировались на острие вольфрамовой иглы. Для этого к подвижной части микроманипулятора было приклеена заостренная вольфрамовая игла, полученная с помощью электрохимической заточки вольфрамовой проволоки до радиуса скругления острия порядка 100 нм (электрохимическая заточка вольфрамовых стрижней описана в [6]). Важно, что вольфрамовая игла не была заземлена. Движение вольфрамовой иглы над подложкой с ча-

стицами полистирола можно было непосредственно отслеживать на электронном изображении (ускоряющее напряжение электронного пучка 5 кВ, ток 60 пА). Оказалось, что при подведении вольфрамовой иглы к наночастицам на подложке на расстояние порядка нескольких сотен нанометров одна или несколько частиц притягивались к игле и фиксировались вблизи острия (рис. 3, а).

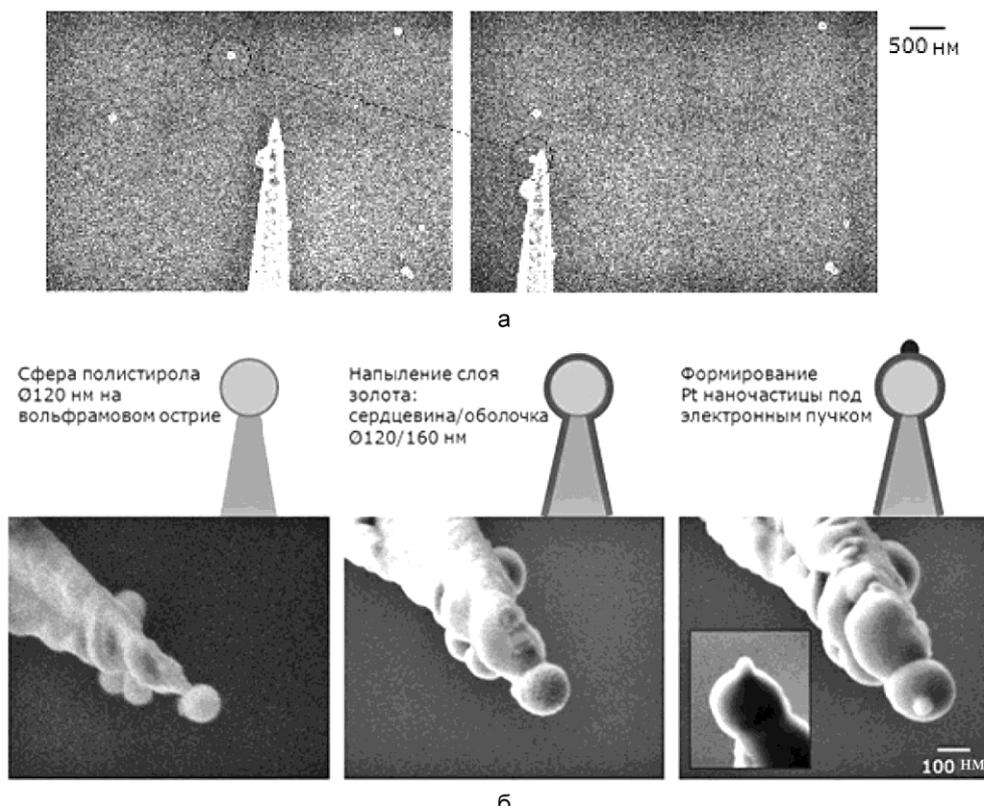


Рис. 3. Электронные изображения, иллюстрирующие этапы создания оптической антенны на основе нанооболочки: фиксация сферической наночастицы полистирола на вольфрамовом острие (а); напыление на вольфрамовое острие с наночастицей полистирола на конце слоя золота и осаждение малой наночастицы платины (б)

В случае фиксации одиночной частицы на острие иглы следующим шагом было осаждение на структуру слоя золота толщиной 20 нм. Данная задача была выполнена в установке магнетронного распыления SPI 12151EQ-AX. В результате этой операции частица полистирола покрывалась золотом, таким образом, формировалась структура диэлектрическая сердцевина/металлическая оболочка диаметром 140/160 нм.

Наконец, завершающим шагом было формирование малой металлической наночастицы на поверхности нанооболочки. Эта операция также выполнялась в электронном микроскопе Neon 40 EsB. При подаче в вакуумную камеру микроскопа газа  $C_5H_4CH_3Pt(CH_3)_3$  его молекулы распадаются под воздействием электронов, что приводит к осаждению на платины на образце в месте взаимодействия электронного пучка с образцом. С помощью этого метода на золотой нанооболочке была осаждена малая частица платины размером порядка 40 нм (рис. 3, б).

### Обсуждение результатов

Исследование электродинамики комплексной структуры, состоящей из металлической нанооболочки и малой металлической наночастицы, показало, что такая структура способна функционировать как оптическая антенна, т.е. эффективно концентрировать энергию падающего оптического излучения в субволновую область. Использование сферических наночастиц и комплексных структур на их основе в качестве ближнепольных зондов имеет то преимущество, что современные методы синтеза частиц позволяют получать сферические частицы калиброванного диаметра. Таким образом, для создания ближнепольных зондов с воспроизводимыми характеристиками необходимо разработать эффективный метод сборки сферических частиц, тогда как ближнепольные зонды на основе других металлических наноструктур (наностержни [7], нанотреугольники [8] и др.), являются штучной, лабораторной продукцией.

Обнаруженный эффект фиксации диэлектрической наночастицы на острие металлической иглы, по-видимому, объясняется электростатическим взаимодействием иглы и частицы под электронным пучком. Диэлектрические наночастицы на подложке удерживаются силами Ван-дер-Ваальса. Незаземленная металлическая игла заряжается отрицательно под электронным пучком. Таким образом, вблизи острия

иглы формируется сильное градиентное электростатическое поле. Это поле поляризует диэлектрическую частицу и притягивает ее (движение диэлектрических частиц в градиентных электрических полях известно как «диэлектрофорез» [9]).

Однако нельзя не учесть тот факт, что диэлектрическая частица сама заряжается под электронным пучком отрицательно. Тогда будет иметь место отталкивание частицы от иглы при взаимодействии двух отрицательных зарядов. Наконец, еще один механизм связан с тем, что отрицательный заряд частицы создает свое изображение в металлической игле. Таким образом, имеет место притяжение заряженной частицы к своему изображению.

Необходимо отметить, что метод манипулирования диэлектрическими наночастицами под электронным пучком использовался впервые. Так, в настоящее время прецизионное манипулирование и фиксация наночастиц в основном выполняются в сканирующих зондовых микроскопах и основываются на механическом, химическом или электростатическом взаимодействии между зондом и частицей [10–12]. Существенным недостатком этих методов является отсутствие возможности визуализации результата (и процесса) фиксации наночастицы на острие иглы. Напротив, в предложенном методе на электронном изображении можно непосредственно отслеживать перемещение наночастицы.

### Заключение

В работе впервые исследована электродинамика оптической антенны, состоящей из металлической наноболочки и малой металлической наночастицы. Результаты расчета электродинамики, проведенные с помощью метода конечных разностей во временной области, показали, что частота плазмонного резонанса всей структуры определяется геометрическими параметрами наноболочки, а электромагнитное поле падающей световой волны локализуется и усиливается вблизи металлической наночастицы. Изменяя толщину наноболочки, можно сдвигать резонансную частоту в требуемую область спектра.

Получены экспериментальные образцы таких оптических антенн. При создании антенны использовался оригинальный метод фиксации диэлектрической частицы на острие металлической иглы. Механизм эффекта основан на электростатическом взаимодействии иглы и частицы под электронным пучком.

Работа выполнена в рамках реализации и при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы. (ГК № П1210).

### Литература

1. Bharadwaj P., Deutsch B., Novotny L. Optical Antennas // *Adv. Opt. Photon.* – 2009. – V. 1. – P. 438–483.
2. Höppler C., Novotny L. Imaging of membrane proteins using antenna-based optical microscopy // *Nanotechnology.* – 2008. – V. 19. – P. 384012.
3. Kappeler R., Erni D., Xudong C., Novotny L. Field Computations of Optical Antennas // *J. Comput. Theor. Nanosci.* – 2007. – V. 4. – № 3. – P. 686–691.
4. Kalele S., Gosavi S.W., Urban J., Kulkarni S.K. Nanoshell particles: synthesis, properties and applications // *Current Science.* – 2006. – V. 91. – № 8. – P. 1038–1054.
5. Van Dorp W.F., Hagen C.W. A critical literature review of focused electron beam induced deposition // *J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 104. – № 8. – P. 081301.
6. Стовяга А.В., Лобова И.Н. Исследование влияния параметров зондов сканирующего зондового микроскопа на визуализацию рельефа поверхности биологических объектов // *Научно-технический вестник СПбГУ ИТМО.* – 2010. – Т. 70. – № 6. – С. 94–97.
7. Taminiau T.H., Stefani F.D., Segerink F.B., Van Hulst N.F. Optical antennas direct single-molecule emission // *Nature Photon.* – 2008. – V. 2. – № 4. – P. 234–237.
8. Farahani J.N., Eisler H.-J., Pohl D.W., Pavius M., Fluckiger P., Gasser P., Hecht B. Bow-tie optical antenna probes for single-emitter scanning near-field optical microscopy // *Nanotechnology.* – 2007. – V. 18. – № 12. – P. 125506.
9. Kadaksham A.T.J., Singh P., Aubry N. Dielectrophoresis of nanoparticles // *Electrophoresis.* – 2004. – V. 25. – P. 3625–3632.
10. Ducker W.A., Senden T.J., Pashley R.M. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope // *Nature.* – 1991. – V. 353. – P. 239–241.
11. Decossas S., Mazen F., Baron T., Bremond G., Souifi A. Atomic force microscopy nanomanipulation of silicon nanocrystals for nanodevice fabrication // *Nanotechnology.* – 2003. – V. 14. – P. 1272–1278.
12. Grobelyny J., Tsai D.-H., Kim D.-I., Pradeep N., Cook R.F., Zachariah M.R. Mechanism of nanoparticle manipulation by scanning tunnelling microscopy // *Nanotechnology.* – 2006. – V. 17. – P. 5519–5524.

- Каравев Александр Александрович** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, студент, golden\_sand@mail.ru
- Денисюк Андрей Игоревич** – Санкт-Петербургский государственный университет информационных технологий, механики и оптики, кандидат физ.-мат. наук, доцент, aidenisjuk@gmail.com